

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-134724

(43) 公開日 平成9年(1997)5月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58 10/40			H 0 1 M 4/58 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-311698	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月7日	(72) 発明者	岡田 重人 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72) 発明者	荒井 創 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72) 発明者	正代 尊久 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中本 宏 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 放電電圧が高く、充放電特性に優れた電池特性を持つ大型電池用非水電解質二次電池を低コストで提供する。

【解決手段】 組成式、 $A_yMPO_4$ 〔Aはアルカリ金属、Mは遷移金属、 $0 < y < 2$ 、但し、MがFeのみを単独で含む相、 $A_yFePO_4$  ( $0 < y < 2$ )は除く〕で表されるリン酸化合物を正極活物質として含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、前記アルカリ金属のイオンが前記正極活物質又は前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質とした非水電解質二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式、 $AyMPO_4$ 〔Aはアルカリ金属、Mは遷移金属、 $0 < y < 2$ 、但し、MがFeのみを単独で含む相、 $AyFePO_4$ （ $0 < y < 2$ ）は除く〕で表されるリン酸化合物を正極活物質として含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、前記アルカリ金属のイオンが前記正極活物質又は前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質としたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記アルカリ金属（A）含有リン酸化合物、 $AyMPO_4$ が、Mとして、Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Mg、Zn、Ca、Cd、Sr、Ba等の遷移金属の中の少なくとも一種類を含んで構成される物質である〔但し、MがFeのみを単独で含む相、 $AyFePO_4$ （ $0 < y < 2$ ）は除く〕ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記アルカリ金属（A）含有リン酸化合物、 $AyMPO_4$ が、六方密充てん酸素骨格を持つオリビン構造であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質電池、更に詳細には充放電可能な非水電解質二次電池に関し、特に正極活物質の改良に関わり、電池の充放電容量の増加を目指すものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムなどのアルカリ金属及びその合金や化合物を負極活物質とする非水電解質電池は、負極金属イオンの正極活物質へのインサージョン若しくはインターカレーション反応によって、その大放電容量と充電可逆性を両立させている。従来から、リチウムを負極活物質として用いる二次電池としては、リチウムに対しインターカレーションホストとなりうる $V_2O_5$ 等の層状若しくはトンネル状酸化物があまり知られているが、例えばリチウム負極に対し、4V以上の高い可逆的放電領域を有する正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ など極く限られた数種類の酸化物が知られているにすぎず、その多くは中心金属にクラーク数の極端に小さなレアメチルを用いている、合成が難しい、充放電サイクル可逆性や熱安定性が悪いといった問題点があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状の問題点を改善するために提案されたもので、その目的は、放電電圧が高く、充放電特性に優れた電池特性を持つ大型電池用非水電解質二次電池を低コストで提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は非水電解質二次電池に関する発明であって、組成式、 $AyMPO_4$ 〔Aはアルカリ金属、Mは遷移金属、 $0 < y < 2$ 、但し、MがFeのみを単独で含む相、 $AyFePO_4$ （ $0 < y < 2$ ）は除く〕で表されるリン酸化合物を正極活物質として含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、前記アルカリ金属のイオンが前記正極活物質又は前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質としたことを特徴とする。

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明の正極活物質、 $AyMPO_4$ （ $0 < y < 2$ ）は、四面体サイトにリンが位置し、アルカリ金属Aは、中心金属、Mと共に八面体サイトに位置するオリビン構造を取る。オリビン化合物は、一般に $ABCO_4$ の組成式を持つ。オリビン構造と $LiMn_2O_4$ に代表される従来のスピネル構造の違いは酸素イオンが六方密充てんか立方密充てんかにある。上述のように本発明における正極活物質は、あえてサイトまで表記すると〔P〕・

〔AyM〕 $O_4$ と示される（ここで〔〕内は四面体サイト、〔〕内は八面体サイトを示す）遷移金属リン酸化合物であるが、このような金属元素Mとしては、例えば、Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Mg、Zn、Ca、Cd、Sr、Ba等の遷移金属元素を挙げることができる。Mが異なると放電電圧が若干変わるが、正極活物質としての基本的な特性は同等である。 $AyMPO_4$ （ $0 < y < 2$ ）のオリビン相は、Coや、Niなどのように二価の酸化状態、 $M^{2+}$ が安定な中心金属の場合は、その遷移金属化合物にリチウム化合物、及び五酸化リンなどのリン酸化合物を混合の上、大気中焼成後、急冷することによって容易に合成することができる。一方、鉄などのように三価の酸化状態、 $M^{3+}$ が安定な中心金属の場合は、窒素ガス気流中といった還元雰囲気下で焼成し、三価に酸化されることを防ぎながら反応させる必要がある。この正極活物質を用いて正極を形成するには、前記化合物粉末とポリテトラフルオロエチレンのごとき結着剤粉末との混合物をステンレス等の支持体上に圧着成形する、あるいはかかる混合物粉末に導電性を付与するためアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これに更にポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器に入れる、あるいは前述の混合物をステンレスなどの支持体に圧着成形する、あるいは前述の混合物を有機溶剤等の溶媒中に分散してスラリー状にして金属基板上に塗布する、等の手段によって形成される。負極活物質であるリチウムは、一般のリチウム電池のそれと同様にシート状にして、またそのシートをニッケル、ステンレス等の

導電体網に圧着して負極として形成される。また、負極活物質としては、リチウム以外にリチウム合金やリチウム化合物、その他ナトリウム、カリウム、マグネシウム等従来公知のアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質、例えば前記金属の合金、炭素材料等が使用できる。電解液としては、例えばジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、エチルメチルカーボネート等に、アルカリ金属イオンを含むルイス酸を溶解した非水電解質溶媒、あるいは固体電解質等が使用できる。更にセパレータ、電池ケース等の構造材料等の他の要素についても従来公知の各種材料が使用でき、特に制限はない。

#### 【0006】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作成及び測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス内で行った。

#### 【0007】実施例1

図1は本発明による電池の一具体例であるコイン型電池の断面図であり、図中1は封口板、2はガスケット、3は正極ケース、4は負極、5はセパレータ、6は正極合剤ペレットを示す。正極活物質には、炭酸リチウムと四三酸化コバルト、及び五酸化リンを次式の反応式(化1)ののち、秤量混合の上、大気中、780℃で15時間焼成後、急冷して得た $\text{LiCoPO}_4$ を用いた。

#### 【0008】

【化1】反応式： $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 6\text{LiCoPO}_4 + 3\text{CO}_2 + \text{O}_2$

【0009】得られた粉末試料のX線回折図形を図2に示す。そのX線回折パターンは、まさしく斜方晶系オリビン構造(JCPDS#32-552)であると同定された。なお、図2において、縦軸はX線回折強度(任意単位)、横軸は $2\theta(^{\circ})$ を意味する。この試料をaとする。この試料aを粉碎して粉末とし、導電剤(アセチレンブラック)、結着剤(ポリテトラフルオロエチレン)と共に混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6(厚さ0.5mm、直径15mm)とした。次にステンレス製の封口板1上に金属リチウムの負極4を加圧配置したものをポリプロピレン製ガスケット2の凹部に挿入し、負極4の上にポリプロピレン製で微孔性のセパレータ5、正極合剤ペレット6をこの順序に配置し、電解液として、プロピレンカーボネートの単独溶媒に $\text{LiPF}_6$ を溶解させた1規定溶液を適量注入して含浸させた後に、ステンレス製の正極ケース3を被せてかきしめるこ

とにより、厚さ2mm、直径23mmのコイン型リチウム電池を作製した。

#### 【0010】実施例2

正極活物質には、炭酸リチウムと四三酸化コバルト、シュウ酸鉄二水和物及びリン酸二アンモニウムを次式の反応式(化2)ののち、秤量混合の上、窒素気流中、780℃で15時間焼成して得た $\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ を用いた。

#### 【0011】

【化2】反応式： $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 4\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4 + 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 8\text{NH}_3$

【0012】得られた粉末試料のX線回折パターンは、 $\text{LiCoPO}_4$ や $\text{LiFePO}_4$ 同様、まさしく斜方晶系オリビン構造であると同定された。この試料をbとする。

#### 【0013】実施例3

正極活物質には、炭酸リチウムと四三酸化コバルト、シュウ酸鉄二水和物及びリン酸二アンモニウムを次式の反応式(化3)ののち、秤量混合の上、窒素気流中、780℃で15時間焼成して得た $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ を用いた。

#### 【0014】

【化3】反応式： $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 6\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 + 9\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_3 + 2\text{H}_2$

【0015】得られた粉末試料のX線回折パターンは、 $\text{LiCoPO}_4$ や $\text{LiFePO}_4$ 同様、まさしく斜方晶系オリビン構造であると同定された。この試料をcとする。

#### 【0016】実施例4

正極活物質には、炭酸リチウムと四三酸化コバルト、シュウ酸鉄二水和物及びリン酸二アンモニウムを次式の反応式(化4)ののち、秤量混合の上、窒素気流中、780℃で15時間焼成して得た $\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いた。

#### 【0017】

【化4】反応式： $6\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + 9\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 12\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4 + 24\text{CO}_2 + 28\text{H}_2\text{O} + 8\text{O}_2 + 24\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$

【0018】得られた粉末試料のX線回折図形を図3に示す。そのX線回折パターンは、 $\text{LiCoPO}_4$ や $\text{LiFePO}_4$ 〔JCPDS#40-1499、トリフィライト(Triphylite)〕同様、まさしく斜方晶系オリビン構造であると同定された。なお、図3の縦軸と横軸は図2と同義である。この試料をdとする。正極活物質は、以上のようにして作成した $\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いる以外は、実施例1と同様にしてコイン型リチウ

ム電池を作製した。

【0019】このようにして作製した双方の試料a（実施例1）、b（実施例2）、c（実施例3）、d（実施例4）を正極活物質とする電池の、0.25mA/cm

表

<sup>2</sup>の電流密度にて、5.3V終止の初期充電後の1V終止放電容量を各々表1に示す。

【0020】

【表1】

1

組 成 式	4 V 終止 容量	3 V 終止 容量	2 V 終止 容量	1 V 終止 容量
$\text{LiCoPO}_4$	4 mAh	4.5 mAh	5.1 mAh	15.4 mAh
$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$	3 mAh	4.6 mAh	5.8 mAh	15.3 mAh
$\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	2 mAh	4.7 mAh	6.4 mAh	15.1 mAh
$\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$	1 mAh	4.8 mAh	6.6 mAh	14.9 mAh

【0021】一例として試料aの0.25mA/cm<sup>2</sup>の電流密度での、5.3V終止の初期充電とその後の放電曲線を図4に示す。すなわち、図4は、本発明の一実施例である $\text{LiCoPO}_4$ の5.3V初期充電とその後の初回放電曲線を示す特性図である。図4において縦軸は電池電圧（V）、横軸は放電時間（hr）を意味する。更に本発明のサイクル可逆性を示す一例として試料a0.25mA/cm<sup>2</sup>の電流密度での5.3V～4.0V間電圧規制充放電サイクル試験中の充放電曲線を図5に示す。すなわち図5は本発明の一実施例である $\text{LiCoPO}_4$ の5.3V～4.0V間電圧規制試験時の充放電曲線を示す特性図である。図5において縦軸は電池電圧（V）、横軸は充放電時間（hr）を意味する。表1、及び図4より明らかなように、本発明のオリビン型リン酸化合物正極は、コバルト含有比率が高いもの程、放電電圧が高くなり、その放電電圧平坦部の電圧は4.5Vを越え、一方鉄含有比率が高くなると4V領域は減少するものの代りに3Vの放電電圧平坦部が出現し、その含有比率を変えることで、放電電圧を自由に設計できる。また、図5より明らかなようにその高電圧部は良好なサイクル性を有していることがわかる。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、放電電圧可変の実用性の高い非水電解質二次電池を構成することができ、様々な分野に利用できるという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるコイン型電池の構成例を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施例である $\text{LiCoPO}_4$ のX線回折図形を示す図である。

【図3】本発明の一実施例である $\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ のX線回折図形を示す図である。

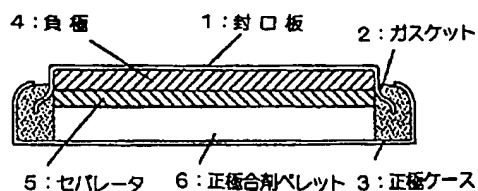
【図4】本発明の一実施例である $\text{LiCoPO}_4$ の5.3V初期充電とその後の初回放電曲線を示す特性図である。

【図5】本発明の一実施例である $\text{LiCoPO}_4$ の5.3V～4.0V間電圧規制試験時の充放電曲線を示す特性図である。

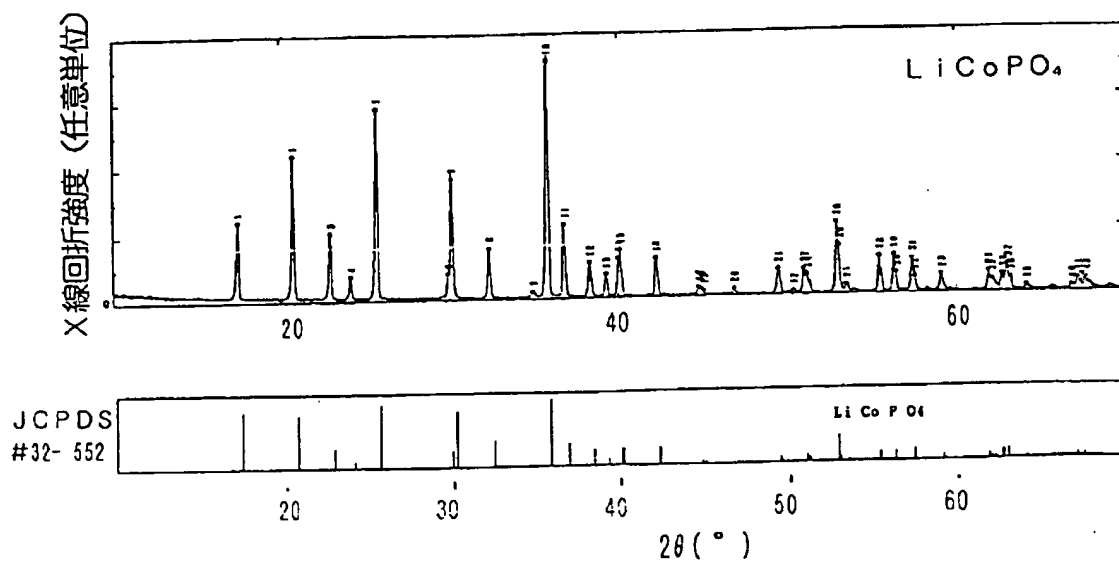
【符号の説明】

1：封口板、2：ガスケット、3：正極ケース、4：負極、5：セパレータ、6：正極合剤ペレット

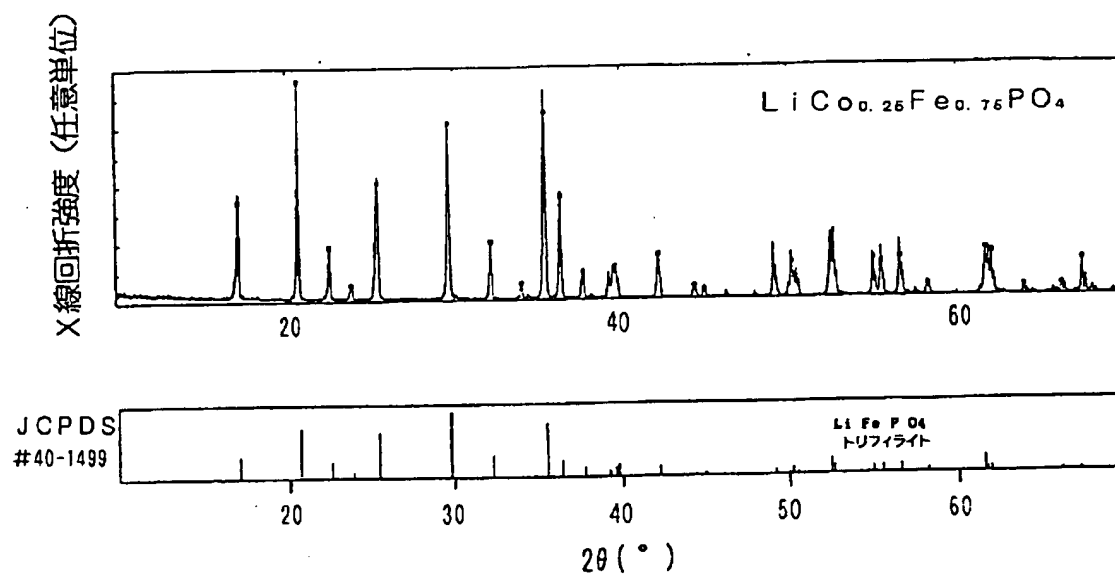
【図1】



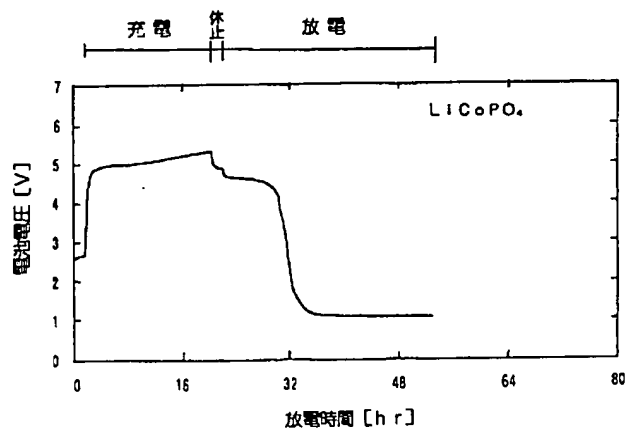
【図2】



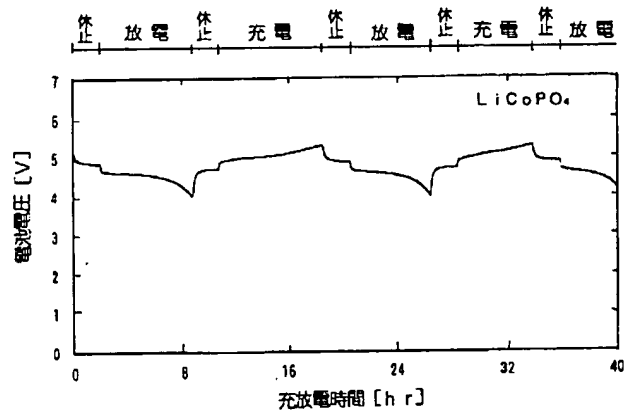
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 大塚 秀昭  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 桜井 庸司  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 山木 準一  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

# TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
- (12) Unexamined Patent Gazette (A)
- (11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. 9-134724
- (43) Disclosure Date: May 20, 1997

	Class.	Internal Office	Technical
(51) <u>Int. Cl.</u> <sup>6</sup>	<u>Symbols</u>	<u>Registr. Nos.</u>	<u>Classification Field</u>
H 01 M 4/58			H 01 M 4/58
10/40			10/40 Z

Request for Examination: Not yet submitted

Number of Claims: 3 FD

(Total of 6 pages [in original])

- (21) Application No.: 7-311698
- (22) Filing Date: November 7, 1995
- (71) Applicant: 000004226 (Nippon Telegraph & Telephone Corporation (NTT))
- (72) Inventor: Shigeto Okada
- (72) Inventor: So Arai
- (72) Inventor: Takahisa Masashiro
- (72) Inventor: Hideaki Otsuka
- (72) Inventor: Yoji Sakurai
- (72) Inventor: Jun'ichi Yamaki
- (74) Agent: Hiroshi Nakamoto, Patent Attorney (and two others)

---

(54) [Title of the Invention] **Nonaqueous Electrolyte Secondary Cell**

(57) [Summary]

[Object] To provide an inexpensive nonaqueous electrolyte secondary cell for large batteries that possesses high discharge voltage and excellent cell characteristics (charge-discharge characteristics).

[Means of Achievement] A nonaqueous electrolyte secondary cell, comprising a positive electrode active material in the form of a phosphate compound expressed by the compositional formula  $AyMPO_4$  (where A is an alkali metal, M is a transition metal, and  $0 < y < 2$ , excluding phases in which M contains Fe alone, that is, excluding  $AyFePO_4$  ( $0 < y < 2$ )); a negative electrode active material in the form of a material capable of occluding and releasing alkali metals, alkaline-earth metals, or alkali metal or alkaline-earth metal ions; and an electrolytic substance in the form of a substance capable of allowing the alkali metal ions to migrate in order to be able to react electrochemically with the positive or negative electrode active material.

[Claims]

[Claim 1] A nonaqueous electrolyte secondary cell, characterized by comprising a positive electrode active material in the form of a phosphate compound expressed by the compositional formula  $AyMPO_4$  (where A is an alkali metal, M is a transition metal, and  $0 < y < 2$ , excluding phases in which M contains Fe alone, that is, excluding  $AyFePO_4$  ( $0 < y < 2$ )); a negative electrode active material in the form of a material capable of occluding and releasing alkali metals, alkaline-earth metals, or alkali metal or alkaline-earth metal ions; and an electrolytic substance in the form of a substance capable of allowing the alkali metal ions to migrate in order to be able to react electrochemically with the positive or negative electrode active material.

[Claim 2] A nonaqueous electrolyte secondary cell, characterized in that the phosphate compound  $AyMPO_4$  containing alkali metal A is a material in which M is at least one



transition metal selected from Co, Ni, Fe, Mn, Cu, Mg, Zn, Ca, Cd, Sr, Ba, and the like (excluding phases in which M contains Fe alone, that is, excluding  $AyFePO_4$  ( $0 < y < 2$ )).

[Claim 3] A nonaqueous electrolyte secondary cell as defined in Claim 1, characterized in that the phosphate compound  $AyMPO_4$  containing alkali metal A has an olivine structure with a densely packed hexahedral oxygen backbone.

#### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of the Invention] The present invention relates to a nonaqueous electrolyte secondary cell, more particularly to a chargeable and dischargeable nonaqueous electrolyte secondary cell, and even more particularly to an improved positive electrode active material. The invention seeks to increase the charge-discharge capacity of a cell.

[0002]

[Prior Art] Nonaqueous electrolyte secondary cells whose negative electrode active materials are alkali metals (lithium and the like) or alloys or compounds thereof are provided both with considerable discharge capacity and with adequate charge reversibility by means of reactions in which the metal ions of the negative electrode are inserted or intercalated into the positive electrode active material. In conventional practice,  $V_2O_5$  and other layered or tunnel oxides capable of acting as intercalation hosts for lithium are fairly well known as the components of secondary cells in which lithium is used as a negative electrode active material. However, only a few such oxides ( $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ , and the like) are known, for example, as positive electrode active materials capable of undergoing reversible discharge at high voltages (4 V and greater) relative to lithium negative electrodes, but the central metals of most of these oxides are rare metals<sup>1</sup> with extremely low Clarke numbers, which makes these oxides difficult to synthesize and results in inadequate thermal stability and charge-discharge cycle reversibility.

---

<sup>1</sup> Translator's note: Literally, "rare methyl," which appears to be a typographical error.

[0003]

[Problems Which the Invention Is Intended to Solve] An object of the present invention, which was devised in order to address the above-described problems of the prior art, is to provide an inexpensive nonaqueous electrolyte secondary cell for large batteries that possesses high discharge voltage and excellent cell characteristics (charge-discharge characteristics).

[0004]

[Means Used to Solve the Above-Mentioned Problems] In general terms, the present invention relates to a nonaqueous electrolyte secondary cell and is characterized by comprising a positive electrode active material in the form of a phosphate compound expressed by the compositional formula  $AyMPO_4$  (where A is an alkali metal, M is a transition metal, and  $0 < y < 2$ , excluding phases in which M contains Fe alone, that is, excluding  $AyFePO_4$  ( $0 < y < 2$ )); a negative electrode active material in the form of a material capable of occluding and releasing alkali metals, alkaline-earth metals, or alkali metal or alkaline-earth metal ions; and an electrolytic substance in the form of a substance capable of allowing the alkali metal ions to migrate in order to be able to react electrochemically with the positive or negative electrode active material.

[0005]

[Embodiments of the Invention] The present invention will now be described in detail. The inventive positive electrode active material, expressed as  $AyMPO_4$  ( $0 < y < 2$ ), has an olivine structure in which phosphorus occupies tetrahedral sites, and alkali metal A occupies octahedral sites together with the central metal (M). An olivine compound commonly has the compositional formula  $ABCO_4$ . The difference between an olivine structure and a conventional spinel structure typified by  $LiMn_2O_4$  is that the oxygen ion is densely packed either as a hexahedron or octahedron. Thus, the positive electrode active material of the present invention is a transition metal phosphate compound expressed in site notation as  $\{P\} \cdot [AyM]O_4$  (where the symbol in braces indicates a tetrahedral site, and the expression in brackets indicates an octahedral site). Examples of metal element M include Co, Ni, Fe, Mn, Cu, Mg, Zn, Ca, Cd, Sr, and Ba. Different M's have

slightly different discharge voltages but the same basic characteristics as positive electrode active materials. When the central metal of the olivine phase  $AyMPO_4$  ( $0 < y < 2$ ) has a stable divalent oxidation state ( $M^{2+}$ ), as is the case with Co, Ni, or the like, synthesis can be easily carried out by a method in which a lithium compound and a phosphate compound (phosphorus pentoxide or the like) are admixed into a transition metal compound, and the resulting mixture is baked in the atmosphere and quenched. When, however, the central metal has a stable trivalent oxidation state ( $M^{3+}$ ), as is the case with iron or the like, it is necessary to bake the material in a reducing atmosphere formed by a nitrogen gas stream and to conduct reactions while preventing the material from oxidizing to a trivalent state. A positive electrode can be formed using such a positive electrode active material by a method in which a mixture of the compound in pulverulent form and a powdered binder such as polytetrafluoroethylene is molded over a stainless steel support or the like under pressure; a method in which an electroconductive powder such as acetylene black is admixed in order to endow the pulverulent mixture with electrical conductivity, a powdered binder such as polytetrafluoroethylene is optionally added, and the resulting mixture is introduced into a metal container; a method in which the aforementioned mixture is molded over a stainless steel support or the like under pressure; a method in which the aforementioned mixture is dispersed in an organic solvent or other solvent, and the resulting slurry is applied to a metal substrate; or the like. The negative electrode active material (lithium) is fashioned into a sheet and crimped onto a mesh composed of nickel, stainless steel, or another conductor to obtain a negative electrode in the same manner as in the case of conventional lithium cells. In addition to lithium, the following materials can also be used for the negative electrode active material: lithium alloys, lithium compounds, and conventional materials capable of occluding and releasing sodium, potassium, magnesium, and other alkali metals, alkaline-earth metals, or alkali metal or alkaline-earth metal ions, such as carbon materials and alloys of the aforementioned metals. Examples of electrolytes include solid electrolytes and nonaqueous electrolytes obtained by dissolving Lewis acids containing alkali metal ions in dimethoxyethane, 2-methyltetrahydrofuran, ethylene carbonate, methyl formate, dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, acetonitrile, butyrolactone, dimethylformamide,

dimethyl carbonate, diethyl carbonate, sulfolane, ethyl methyl carbonate, and the like. Various conventional materials can also be used without any special restrictions as elements of separators, cell casings, and other structural materials.

[0006]

[Working Examples] The present invention will now be described in further detail through working examples, but the present invention is not limited thereby in any way. The cells used in the working examples were fabricated and measured in a dry box with an argon atmosphere.

[0007] Working Example 1

Fig. 1 is a cross-sectional view of a coin-shaped cell representing a specific example of the inventive cell. In the drawing, 1 is a sealing plate, 2 a gasket, 3 a positive electrode casing, 4 a negative electrode, 5 a separator, and 6 a pelletized positive electrode mix. A positive electrode active material was obtained by a method in which lithium carbonate, tricobalt tetroxide, and phosphorus pentoxide were weighed out, mixed, baked in the atmosphere for 15 hours at 780°C, and quenched, yielding  $\text{LiCoPO}_4$  according to the reaction formula (Chemical Formula 1) shown below.

[0008]

[Chemical Formula 1] Reaction Formula:  $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 6\text{LiCoPO}_4 + 3\text{CO}_2 + \text{O}_2$

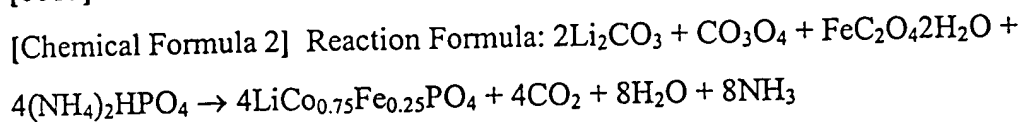
[0009] Fig. 2 depicts an X-ray diffraction pattern of the resulting powder sample. The presence of a monoclinic olivine structure (JCPDS No. 32-552) can indeed be confirmed based on this X-ray diffraction pattern. In Fig. 2, the vertical axis indicates X-ray diffraction intensity (arbitrary units), and the horizontal axis indicates  $2\theta(^{\circ})$ . This sample is designated as "a." Sample (a) was pulverized, the resulting powder was mixed with a conducting agent (acetylene black) and a binder (polytetrafluoroethylene), and the mixture was molded with rolls, yielding a pelletized positive electrode mix 6 (thickness: 0.5 mm, diameter: 15 mm). An assembly (obtained by a method in which a negative

electrode 4 composed of lithium metal was pressed against a sealing plate 1 composed of stainless steel) was subsequently inserted into a recess formed by a polypropylene gasket 2, a porous separator 5 (polypropylene) and the pelletized positive electrode mix 6 were placed on the negative electrode 4 in the order indicated, a 1N solution obtained by dissolving  $\text{LiPF}_6$  in a pure propylene carbonate solvent was added in an appropriate amount as an electrolyte to impregnate the assembly, and the components were sealed in a positive electrode casing 3, yielding a coin-shaped lithium cell with a thickness of 2 mm and a diameter of 23 mm.

#### [0010] Working Example 2

A positive electrode active material was obtained by a method in which lithium carbonate, tricobalt tetroxide, iron oxalate dihydrate, and diammonium phosphate were weighed out, mixed, baked in a nitrogen stream for 15 hours at  $780^\circ\text{C}$ , and quenched, yielding  $\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$  according to the reaction formula (Chemical Formula 2) shown below.

[0011]



[0012] As with  $\text{LiCoPO}_4$  or  $\text{LiFePO}_4$ , the presence of a monoclinic olivine structure could indeed be confirmed based on the X-ray diffraction pattern of the resulting powder sample. The sample was designated as "b."

#### [0013] Working Example 3

A positive electrode active material was obtained by a method in which lithium carbonate, tricobalt tetroxide, iron oxalate dihydrate, and diammonium phosphate were weighed out, mixed, and baked in a nitrogen stream for 15 hours at  $780^\circ\text{C}$ , yielding  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  according to the reaction formula (Chemical Formula 3) shown below.

[0014]

[Chemical Formula 3] Reaction Formula:  $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3\text{O}_4 + 3\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 6\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 + 9\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_3 + 2\text{H}_2$

[0015] As with  $\text{LiCoPO}_4$  or  $\text{LiFePO}_4$ , the presence of a monoclinic olivine structure could indeed be confirmed based on the X-ray diffraction pattern of the resulting powder sample. The sample was designated as "c."

[0016] Working Example 4

A positive electrode active material was obtained by a method in which lithium carbonate, tricobalt tetroxide, iron oxalate dihydrate, and diammonium phosphate were weighed out, mixed, and baked in a nitrogen stream for 15 hours at  $780^\circ\text{C}$ , yielding  $\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$  according to the reaction formula (Chemical Formula 4) shown below.

[0017]

[Chemical Formula 4] Reaction Formula:  $6\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3\text{O}_4 + 9\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 12\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4 + 24\text{CO}_2 + 28\text{H}_2\text{O} + 8\text{O}_2 + 24\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

[0018] Fig. 3 depicts an X-ray diffraction pattern of the resulting powder sample. The presence of a monoclinic olivine structure can indeed be confirmed on the basis of this X-ray diffraction pattern in the same manner as with  $\text{LiCoPO}_4$  or  $\text{LiFePO}_4$  (JCPDS No. 40-1499, Triphylite). The vertical and horizontal axes in Fig. 3 are the same as in Fig. 2. The sample was designated as "d." A coin-shaped lithium cell was fabricated in the same manner as in Working Example 1 except that  $\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$  obtained as described above was used to prepare a positive electrode active material.

[0019] Table 1 shows the termination discharge capacities obtained at 1-V increments after the cells had been initially charged to a final voltage of 5.3 V at a current density of  $0.25 \text{ mA/cm}^2$ . Samples (a), (b), (c), and (d), which were obtained as described above with reference to Working Examples 1, 2, 3, and 4, respectively, were used as the positive electrode active materials of the cells.

[0020]

[Table 1]

Table 1

Compositional formula	4-V termination capacity	3-V termination capacity	2-V termination capacity	1-V termination capacity
LiCoPO <sub>4</sub>	4 mAh	4.5 mAh	5.1 mAh	15.4 mAh
LiCo <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	3 mAh	4.6 mAh	5.8 mAh	15.3 mAh
LiCo <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>	2 mAh	4.7 mAh	6.4 mAh	15.1 mAh
LiCo <sub>0.25</sub> Fe <sub>0.75</sub> PO <sub>4</sub>	1 mAh	4.8 mAh	6.6 mAh	14.9 mAh

[0021] The example shown in Fig. 4 illustrates a curve obtained when sample (a) was initially charged to 5.3 V and then discharged at a current density of 0.25 mA/cm<sup>2</sup>. Specifically, Fig. 4 is a characteristic diagram depicting a curve obtained when LiCoPO<sub>4</sub>, prepared according to a working example of the present invention, was initially charged to 5.3 V and then discharged for the first time. In Fig. 4, the vertical axis indicates cell voltage (V); the horizontal axis, discharge time (hr). The example shown in Fig. 5 illustrates the cycle reversibility of the present invention by means of a charge-discharge curve obtained when sample (a) was tested by being cyclically charged and discharged within a defined voltage range of 5.3–4.0 V at a current density of 0.25 mA/cm<sup>2</sup>. In other words, Fig. 5 is a characteristic diagram depicting a charge-discharge curve obtained when LiCoP<sub>4</sub>, which pertains to a working example of the present invention, was tested within the defined voltage range of 5.3–4.0 V. In Fig. 5, the vertical axis indicates cell voltage (V); the horizontal axis, discharge time (hr). It can be seen in Table 1 and Fig. 4 that the discharge voltage of the inventive positive electrode, which is obtained using an olivine-type phosphate compound, increases with increased cobalt content, that the voltage of the flat discharge voltage portion exceeds 4.5 V, and that increased iron content causes the 4-V range to decrease and a 3-V flat discharge voltage portion to appear instead, allowing discharge voltage to be selected with ease by varying this content. Fig. 5 also shows that the cells have good cyclicity in the high-voltage portion.

[0022]

[Merits of the Invention] As described above, one of the merits of the present invention is that a highly practical nonaqueous electrolyte secondary cell having a variable discharge voltage can be constructed and that this cell can be used in a variety of fields.

[Brief Description of the Figures]

[Figure 1] A cross-sectional view depicting the structure of a coin-shaped cell representing a working example of the inventive cell.

[Figure 2] A diagram depicting an X-ray diffraction pattern of  $\text{LiCoPO}_4$ , which represents a working example of the present invention.

[Figure 3] A diagram depicting an X-ray diffraction pattern of  $\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ , which represents another working example of the present invention.

[Figure 4] A characteristic diagram depicting a curve obtained when  $\text{LiCoPO}_4$ , which represents a working example of the present invention, was initially charged to 5.3 V and then discharged for the first time.

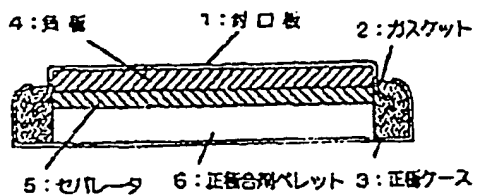
[Figure 5] A characteristic diagram depicting a charge discharge curve obtained when  $\text{LiCoPO}_4$ , which represents a working example of the present invention, was tested within a defined voltage range of 5.3–4.0 V.

[Key]

1: sealing plate, 2: gasket, 3: positive electrode casing, 4: negative electrode,  
5: separator, 6: pelletized positive electrode mix

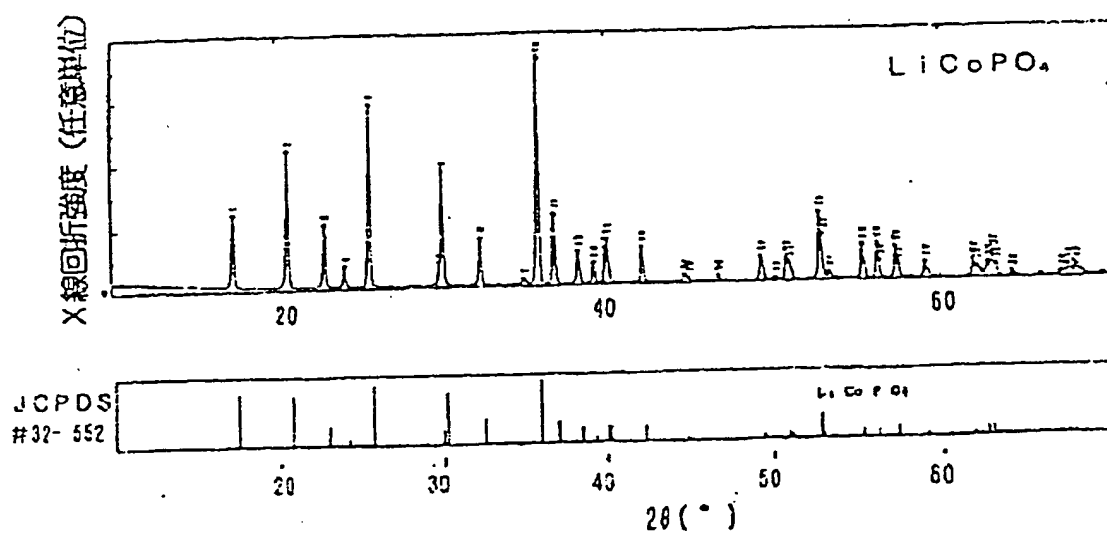


[Figure 1]



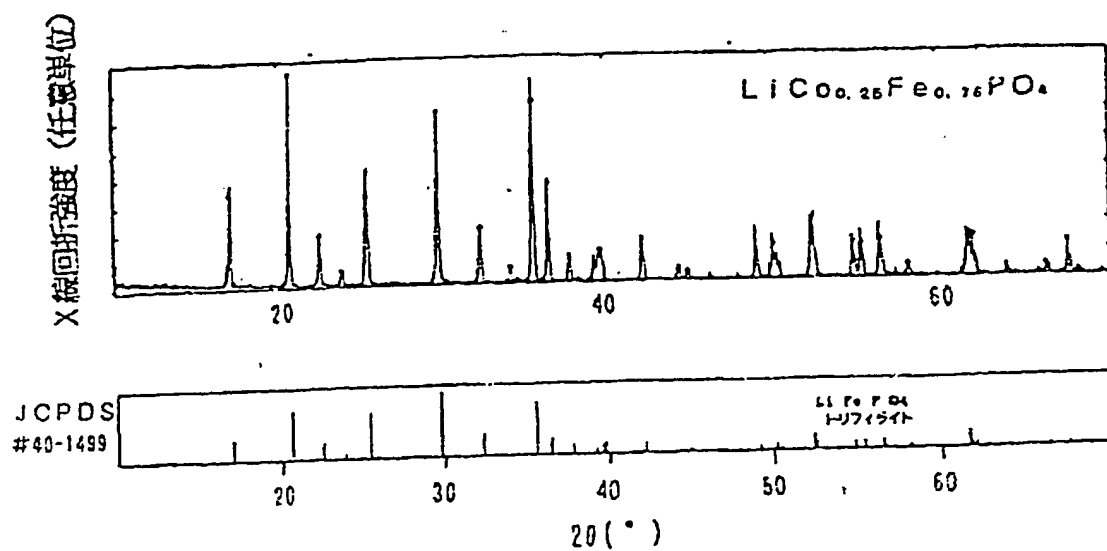
[Key to figure: 1: sealing plate, 2: gasket, 3: positive electrode casing, 4: negative electrode, 5: separator, 6: pelletized positive electrode mix]

[Figure 2]



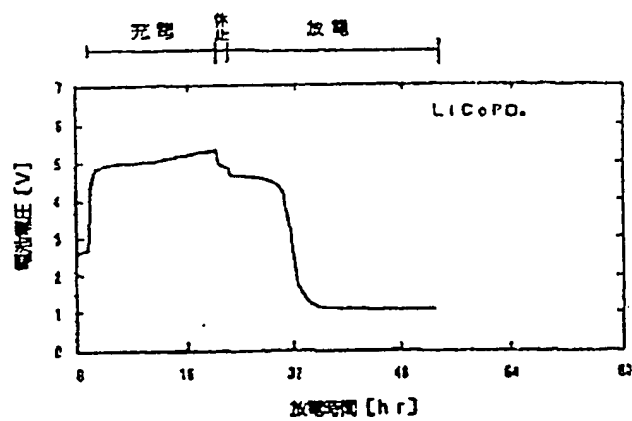
[Key to figure: X-ray diffraction intensity (arbitrary units)]

[Figure 3]



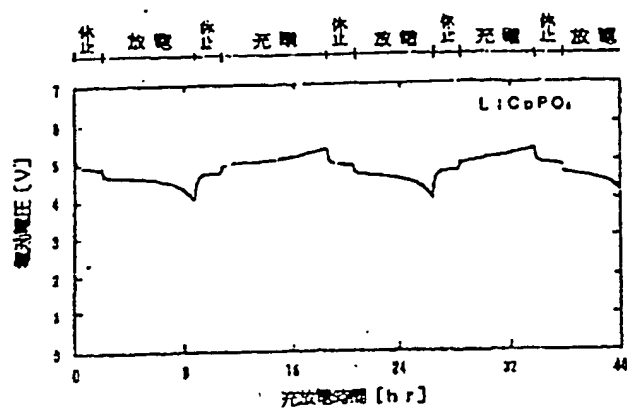
[Key to figure: 1: X-ray diffraction intensity (arbitrary units), 2:  $\text{LiFePO}_4$  (Triphylite)]

[Figure 4]



[Key to figure: 1: charge, 2: pause, 3: discharge, 4: cell voltage (V), 5: discharge time (hr)]

[Figure 5]



[Key to figure: 1: pause, 2: discharge, 3: charge, 4: cell voltage (V), 5: discharge time (hr)]